

KAISERLICHES



PATENTAMT.

PATENTSCHRIFT

— № 274357 —

KLASSE 22b. GRUPPE 2.

AUSGEGEBEN DEN 18. MAI 1914.

FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO.
IN LEVERKUSEN B. COLN A. RH.

Verfahren zur Darstellung von Dianthrachinonylthioäthern.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 2. Juni 1911 ab.

Anthrachinonmerkaptananthrachinonyläther sind bisher nicht bekannt geworden. Die zur Darstellung der Anthrachinonmerkaptanaryl- bzw. Alkyläther führenden Methoden, die in den Patentschriften 116951, Kl. 12 bzw. 224589, Kl. 22 beschrieben sind und in dem Erwärmen von negativ substituierten Anthrachinonderivaten mit aromatischen bzw. aliphatischen Merkaptanen bestehen, versagen bei der Anwendung von Anthrachinonmerkaptanen, offenbar, weil bei der für die Umsetzung erforderlichen Temperatur eine anderweitige Einwirkung des alkoholischen oder wäßrigen Alkalis auf die Halogenanthrachinone stattfindet.

Es wurde nun gefunden, daß man die Dianthrachinonylthioäther in reiner Form und guter Ausbeute erhält, wenn man Halogenanthrachinone mit den Alkalisalzen der Anthrachinonmerkaptane in einem hochsiedenden indifferenten Lösungsmittel mit oder ohne Zusatz eines Katalysators, wie z. B. Kupfer oder dessen Salzen, erhitzt. An Stelle der fertigen Merkaptanalkalisalze kann man auch die freien Merkaptane zusammen mit säurebindenden Mitteln, wie Alkalikarbonaten, Acetaten usw., anwenden.

Die Dianthrachinonylthioäther bilden wertvolle Küpenfarbstoffe und können auch als Ausgangsmaterialien zur Darstellung anderer Farbstoffe dienen.

Beispiel 1.

11 Teile Anthrachinon-2-merkaptannatrium und 10 Teile 1-Chloranthrachinon werden in 100 Teilen geschmolzenes Naphtalin eingetragen und nach Zugabe von 0,2 Teilen Kupferchlorür gekocht, bis eine Zunahme der Bildung des Kondensationsproduktes in der Schmelze nicht wahrzunehmen ist. Aus der auf etwa 100° abgekühlten Schmelze scheidet sich nach Zugabe von Pyridin der 1,2'-Dianthrachinonylthioäther als gelbes Kristallpulver ab. Seine Lösung in organischen Lösungsmitteln ist gelb, in rauchender Schwefelsäure (20 Prozent) grün, in Schwefelsäuremonohydrat blau und in Schwefelsäure von 66° Bé. graublau. Beim Verdünnen mit Wasser wird letztere zunächst braunrot und scheidet dann den Farbstoff in gelben Flocken ab, welche sich in alkalischem Hydrosulfit zu einer orangeroten Küpe lösen, mit welcher man auf Baumwolle schwefelgelbe Färbungen erhält.

Ersetzt man das Anthrachinon-2-merkaptannatrium durch das Natriumsalz des Anthrachinon-1-merkaptans, so erhält man den 1,1'-Dianthrochinonylthioäther als orangebraunes kristallinisches Pulver, dessen Lösungen in Pyridin orange, in Oleum von 20 Prozent smaragdgrün, in konzentrierter Schwefelsäure olivgrün sind. Seine in der Küpe hergestellten Färbungen sind rotstichig gelb.

BEST AVAILABLE COPY

Beispiel 2.

10 Teile Anthrachinon-2-merkaptan, 15 Teile 1-Benzoylamino-4-chloranthrachinon, 10 Teile gepulvertes Kaliumcarbonat, 0,1 Teile Kupferbrönze, 100 Teile Naphtalin werden 8 Stunden gekocht. Aus der wie im Beispiel 1 aufgearbeiteten Schmelze erhält man den 1-Benzoylamino-4-2'-dianthrachinonylthioäther in Form scharlachroter Nadeln, welche in Pyridin eine gelbrote, in konzentrierter Schwefelsäure eine grüne Lösung geben. In der Küpe erhält man lebhaft gelbrote Färbungen von großer Echtheit.

Beispiel 3.

10 Teile Anthrachinon-2-merkaptan, 15 Teile 4-Brom-1-methylanthrapyridon, 10 Teile entwässertes Natriumacetat, 100 Teile Nitrobenzol

werden etwa 6 Stunden auf den Siedepunkt des letzteren erhitzt. Das Kondensationsprodukt scheidet sich als orange gefärbte Nadeln aus der Schmelze ab. Seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist blautichig rot, die Ausfärbungen auf Baumwolle orange-gelb.

Ganz analog verhalten sich die Anthrachinon-dimerkaptane sowie die Substitutionsprodukte der Anthrachinonmerkaptane oder der Halogenanthrachinone. So erhält man z. B. aus Anthrachinon-1-5-dimerkaptan + 2 Mol. 1-Chlor-4-oxyanthrachinon einen braunroten Küpenfarbstoff, aus 1-Chloranthrachinonsulfosäure + Anthrachinon-1-merkaptan einen orangegelben Wollfarbstoff. Die Eigenschaften einiger so dargestellter Farbstoffe sind in folgender Tabelle enthalten:

| Thioäther aus | Aussehen | Lösung in konz. H_2SO_4 | Färbung auf Baumwolle |
|---|----------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|
| 25 Anthrachinon-2-merkaptan + 1-Chloranthrachinon | gelbe quadratische Blättchen | graublau | schwefelgelb |
| 30 Anthrachinon-2-merkaptan + 2-Chloranthrachinon | orangegelbe Nadeln | rotviolett | goldgelb |
| 35 Anthrachinon-1-merkaptan + 1-Chloranthrachinon | orangebraune Kristalle | olivgrün | rotstichig gelb |
| 40 Anthrachinon-2-merkaptan + 1-Benzoylamino-4-chlor-A | scharlachrote Nadeln | grün | scharlachrot |
| 45 Anthrachinon-2-merkaptan + 4-Brom-1-N-methylanthrapyridon | orange Nadeln | blautichig rot | orangegelb |
| 50 Anthrachinon-1-5-dimerkaptan + 2 Mol. 1-Chlor-4-oxyanthrachinon | dunkelblaues Pulver (Alkalisalz) | grün | braunrot |
| 55 Anthrachinon-2-merkaptan (2 Mol.) + 1-5-Dichloranthrachinon | orangegelbe Nadeln | sehr schwer löslich, blau | goldgelb |
| 60 Anthrachinon-2-merkaptan (2 Mol.) + 1-8-Dichloranthrachinon | orange Nadeln | graublau | orangegelb |
| 65 Anthrachinon-2-merkaptan (2 Mol.) + 1-4-Dichloranthrachinon | scharlachrote Prismen | stumpfgrün | orange |
| 70 Anthrachinon-2-merkaptan (2 Mol.) + 2-7-Dichloranthrachinon | gelbes Pulver | blauviolett | goldgelb |
| 75 Anthrachinon-2-merkaptan (4 Mol.) + 1-4-5-8-Tetrachloranthrachinon | rote Nadeln | graublau | gelb |
| 80 Anthrachinon-1-merkaptan + 1-Chloranthrachinon-5-sulfosäure | orangefarbenes Pulver | olivgrün | auf Wolle sauer gefärbt, orangegelb |

BEST AVAILABLE COPY

PATENT-ANSPRUCH:

Verfahren zur Darstellung von Dian-
thrachinonylthioäthern; darin bestehend,
5 daß man Halogenanthrachinone in indiffe-

renten, hochsiedenden Lösungsmitteln mit
oder ohne Zusatz eines Katalysators mit
freien Anthrachinonmerkaptanen in Gegen-
wart von säurebindenden Mitteln oder mit
Anthrachinonmerkaptansalzen erhitzt. 10

BERLIN. GEDRUCKT IN DER REICHSDRUCKEREL.

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)